

PCTWORLD INTELLECTUAL PROPERTY ORGANIZATION
International Bureau

INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(51) International Patent Classification: C09D 5/44	A1	(11) International Publication Number: WO 00/50522 (43) International Publication Date: 31 August 2000 (31.08.2000)
(21) International Application Number: PCT/EP00/01434		Published
(22) International Filing Date: 22 February 2000 (22.02.2000)		
(30) Priority Data: 199 08 144.1 25 February 1999 (25.02.1999) DE		
(60) Parent Application or Grant E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY, INC. [/]; O. . KLEIN, Klausjörg [/]; O. KÜHHIRT, Walter [/]; O. KLEIN, Klausjörg [/]; O. KÜHHIRT, Walter [/]; O. GILLE HRABAL STRUCK NEIDLEIN PROP ROOS ; O.		
(54) Title: CATHODIC ELECTRODEPOSITION COATINGS, THEIR PRODUCTION AND THEIR USE (54) Titre: VERNIS AU TREMPE A DEPOT CATHODIQUE, SON MODE DE PRODUCTION ET SON UTILISATION		
(57) Abstract <p>The invention relates to aqueous, lead-free cathodic electrodeposition coatings which contain binders and possibly cross-linking agents, pigments and/or usual coating additives as well as a total quantity of between 0.2 and 2 % by weight, calculated as metal and in relation to the resin solids, of one or several sulfonic acid salts of the metals vanadium, manganese, iron, zinc, zirconium, silver, tin, lanthanum, cerium and/or bismuth and/or organometallic compounds.</p>		
(57) Abrégé <p>L'invention concerne des agents de revêtement à dépôt cathodique aqueux, exempts de plomb, qui contiennent des liants, ainsi qu'éventuellement des réticulants, des pigments et/ou des additifs classiques dans les vernis, de même qu'un ou plusieurs sels d'acide sulfonique des métaux suivants: vanadine, manganèse, fer, zinc, zirconium, argent, étain, lanthane, cérium et/ou bismuth et/ou des composés organométalliques, dont la quantité totale est comprise entre 0,2 et 2 % en poids, exprimée en métal et rapportée aux résines solides.</p>		

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(S1) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C09D 5/44	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/50522 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 31. August 2000 (31.08.00)
		(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/01434 (22) Internationales Anmeldedatum: 22. Februar 2000 (22.02.00)
(30) Prioritätsdaten: 199 08 144.1 25. Februar 1999 (25.02.99) DE		(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, CA, CN, IN, JP, KR, MX, PL, SK, TR, US, ZA, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY, INC. [US/US]; 1007 Market Street, Wilmington, DE 19898 (US).		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): KLEIN, Klausjörg [DE/DE]; Richard-Strauss-Allee 33, D-42289 Wuppertal (DE). KÜHHIRT, Walter [DE/DE]; Ackerstrasse 16, D-42857 Remscheid (DE).		
(74) Anwalt: GILLE HRABAL STRUCK NEIDLEIN PRO PROOS; Brucknerstr. 20, D-40593 Düsseldorf (DE).		
(54) Title: CATHODIC ELECTRODEPOSITION COATINGS, THEIR PRODUCTION AND THEIR USE		
(54) Bezeichnung: KATHODISCH ABSCHEIDBARE TAUCHLACKE, DEREN HERSTELLUNG UND VERWENDUNG		
(57) Abstract		
The invention relates to aqueous, lead-free cathodic electrodeposition coatings which contain binders and possibly cross-linking agents, pigments and/or usual coating additives as well as a total quantity of between 0.2 and 2 % by weight, calculated as metal and in relation to the resin solids, of one or several sulfonic acid salts of the metals vanadium, manganese, iron, zinc, zirconium, silver, tin, lanthanum, cerium and/or bismuth and/or of organometallic compounds.		
(57) Zusammenfassung		
Wässrige, bleifreie kathodisch abscheidbare (KTL)-Überzugsmittel, die Bindemittel, sowie gegebenenfalls Vernetzer, Pigmente und/oder lackübliche Additive sowie ein oder mehrere Sulfonsäuresalze der Metalle Vanadin, Mangan, Eisen, Zink, Zirkon, Silber, Zinn, Lanthan, Cer und/oder Wismut und/oder von Organometallverbindungen in einer Gesamtmenge von 0,2 bis 2 Gew.-%, berechnet als Metall und bezogen auf den Harzfestkörper, enthalten.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	MN	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Montanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Iceland	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun			PT	Portugal		
CN	China	KR	Republik Korea	RO	Rumänien		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SG	Singapur		
EE	Estland	LR	Liberia				

Description

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

5

10

Kathodisch abscheidbare Tauchlacke, deren Herstellung und Verwendung

5

15

Die Erfindung betrifft kathodisch abscheidbare Tauchlacke (KTL), ihre Herstellung und ihre Verwendung in Verfahren zur Beschichtung elektrisch leitfähiger Substrate durch kathodische Tauchlackierung.

20

KTL-Überzugsmitte sind in großer Vielfalt bekannt. Aus der Patentliteratur sind zahlreiche Beispiele für ökologisch günstige, bleifreie KTL-Überzugsmitte bekannt geworden, die unterschiedlichste Metallverbindungen, insbesondere Zinn- und/oder Wismutverbindungen, als Vernetzungskatalysatoren enthalten. Beispielsweise sind aus WO 93/24578 KTL-Überzugsmitte bekannt, die Wismutsalze von aliphatischen Hydroxycarbonsäuren als Katalysatoren enthalten. WO 98/10024 beschreibt KTL-Überzugsmitte, die katalytisch wirksame Mischungen von Wismut und Aminocarbonsäuren enthalten. EP-A-0 509 437 beschreibt KTL-Überzugsmitte, welche als Vernetzungskatalysatoren von aromatischen Carbonsäuren abgeleitete Dialkylzinndicarboxylate neben Wismut- oder Zirkonverbindungen als weitere Katalysatoren enthalten.

30

KTL-Bäder werden ständig umgepumpt und unterliegen dabei einer Scherbelastung. Ein wichtiges Qualitätskriterium bei KTL-Überzugsmitten ist ihre Scherstabilität. Scherinstabilität tritt bei KTL-Überzugsmitten in Form von Sedimentationen in Erscheinung. Diese Sedimentation führt in der Praxis zu Schmutzeinschlüssen in der KTL-Schicht, insbesondere während des KTL-Beschichtungsvorgangs von in waagerechter Position befindlichen Substratoberflächen. Im Labor sind derartige Sedimentationserscheinungen durch Bestimmung des Siebrückstandes von KTL-Bädern quantifizierbar.

35

40

Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung bleifreier kathodisch abscheidbarer Überzugsmitte mit guter Scherstabilität.

45

50

55

5

2

Es hat sich gezeigt, daß diese Aufgabe gelöst werden kann mit wäßrigen bleifreien
10 KTL-Überzugsmitteln, die Bindemittel, sowie gegebenenfalls Vernetzer, Pigmente
und/oder lackübliche Additive enthalten, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie
5 Sulfonsäuresalze des Vanadins, Mangans, Eisens, Zinks, Zirkons, Silbers, Zinns,
Lanthans, Cers und/oder Wismuts und/oder Sulfonsäuresalze von
15 Organometallverbindungen, vorzugsweise des Zinns in einer Gesamtmenge von 0,2
bis 2 Gew.-%, berechnet als Metall und bezogen auf den Harzfestkörper (bezogen auf
Bindemittel, gegebenenfalls vorhandenen Vernetzer und gegebenenfalls andere im
20 KTL-Überzugsmittel enthaltene Harzen, wie z.B. Pastenharze) enthalten.

Bei den erfindungsgemäßen bleifreien KTL-Überzugsmitteln handelt es sich um an
sich bekannte, wäßrige an der Kathode abscheidbare Elektrotauchlacke, denen
25 Sulfonsäuresalze des Vanadins, Mangans, Eisens, Zinks, Zirkons, Silbers, Zinns,
15 Lanthans, Cers und/oder Wismuts und/oder Organometallsulfonsäuresalze
vorzugsweise des Zinns beispielsweise als Bleikatalysatoren ersetzende
30 Vernetzungskatalysatoren zugesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen KTL-Überzugsmittel sind wäßrige Überzugsmittel mit einem
20 Festkörper von beispielsweise 10 bis 30 Gew.-%. Der Festkörper besteht aus dem
35 Harzfestkörper, aus dem erfindungswesentlichen Gehalt an Sulfonsäure- bzw.
Organometallsulfonsäuresalzen, gegebenenfalls vorhandenen Pigmenten und/oder
Füllstoffen und weiteren Additiven. Der Harzfestkörper besteht aus üblichen KTL-
40 Bindemitteln, die kationische oder in kationische Gruppen überführbare Substituenten
25 sowie zur chemischen Vernetzung fähige Gruppen tragen, und gegebenenfalls
vorhandenen KTL-Pastenharzen und Vernetzern. Die kationischen Gruppen können
kationische oder in kationische Gruppe überführbare basische Gruppen, z.B. Amino-,
45 Ammonium-, z.B. quartäre Ammonium-, Phosphonium- und/oder Sulfonium-Gruppen
sein. Bevorzugt sind Bindemittel mit basischen Gruppen. Besonders bevorzugt sind
30 stickstoffhaltige basische Gruppen, wie Aminogruppen. Diese Gruppen können
quaternisiert vorliegen oder sie werden mit einem üblichen Neutralisationsmittel,
50 insbesondere einer anorganischen oder organischen Säure, wie z.B. Sulfonsäuren wie

Amidosulfonsäure (Sulfaminsäure) oder Methansulfonsäure, Milchsäure,
Ameisensäure, Essigsäure, wie dem Fachmann geläufig, in kationische Gruppen
überführt. Der Neutralisationsgrad beträgt beispielsweise 20 bis 80 %.

10

Bei den kationischen bzw. basischen Bindemitteln kann es sich beispielsweise um
primäre, sekundäre und/oder tertiäre Aminogruppen enthaltende Harze handeln, deren
Aminzahlen z.B. bei 20 bis 250 mg KOH/g liegen. Das Gewichtsmittel der Molmasse
(Mw) der KTL-Harze liegt bevorzugt bei 300 bis 10000. Die erfundungsgemäß
einsetzbaren Harze unterliegen keiner Beschränkung. Es können die aus der
umfangreichen Patentliteratur bekannten verschiedenen selbstvernetzenden KTL-
Bindemittel und fremdvernetzenden KTL-Bindemittel/Vernetzer-Kombinationen
eingesetzt werden. Beispiele für solche KTL-Harze sind Amino(meth)acrylatharze,
Aminoepoxidharze, Aminoepoxidharze mit endständigen Doppelbindungen,
Aminoepoxidharze mit primären OH-Gruppen, Aminopolyurethanharze,
aminogruppenhaltige Polybutadienharze oder modifizierte Epoxidharz-Kohlendioxid-
Amin-Umsetzungsprodukte. Diese Bindemittel können selbstvernetzend sein oder sie
werden mit bekannten, dem Fachmann geläufigen Vernetzern im Gemisch eingesetzt.
Beispiele für solche Vernetzer sind Aminoplastharze, blockierte Polyisocyanate,
Vernetzer mit endständigen Doppelbindungen, Polypeoxidverbindungen, Vernetzer
mit cyclischen Carbonatgruppen oder Vernetzer, die umesterungsfähige und/oder
umamidierungsfähige Gruppen enthalten.

25

Zusätzlich zu den KTL-Bindemitteln und gegebenenfalls vorhandenem Vernetzer
sowie dem erfundungswesentlichen Anteil an Sulfonsäuresalzen können die
erfundungsgemäßen KTL-Überzugsmittel Pigmente, Füllstoffe und/oder lackübliche
Additive enthalten. Als Pigmente und/oder Füllstoffe kommen die üblichen
anorganischen und/oder organischen Pigmente in Frage. Beispiele sind Ruß,
Titandioxid, Eisenoxid, Kaolin, Talkum oder Siliciumdioxid, Phthalocyaninpigmente
und Chinacridonpigmente oder auch Korrosionsschutzpigmente, wie Zinkphosphat.
Die Art und Menge der Pigmente richtet sich nach dem Verwendungszweck der KTL-
Überzugsmittel. Sollen klare Überzüge erhalten werden, so werden keine oder nur
transparente Pigmente, wie z.B. mikronisiertes Titandioxid oder Siliciumdioxid

5

4

eingesetzt. Sollen deckende Überzüge appliziert werden, so sind bevorzugt farbgebende Pigmente im KTL-Bad enthalten.

10

Neben den erfindungsgemäß enthaltenen Sulfonsäuresalzen können lackübliche, beispielsweise für KTL-Überzugsmittel übliche Additive in den KTL-Überzugsmittern enthalten sein. Beispiele dafür sind Netzmittel, Antikratermittel, Verlaufsmittel, Antischäummittel sowie für KTL-Überzugsmittel üblicherweise verwendete organische Lösemittel. Beispiele für derartige Lösemittel sind Alkohole, wie z.B. Cyclohexanol, 2-Ethylhexanol; Glykolether, wie z.B. Methoxypropanol, Ethoxypropanol, Butoxyethanol, Diethylenglycoldiethylether; Ketone, wie z.B. Methylisobutylketon, Methylethylketon, Cyclohexanon; Kohlenwasserstoffe.

Die erfindungsgemäßen KTL-Überzugsmittel enthalten Sulfonsäuresalze des Vanadins, Mangans, Eisens, Zinks, Zirkons, Silbers, Zinns, Lanthans, Cers und/oder Wismuts und/oder Organometallsulfonsäuresalze, vorzugsweise der vorstehenden Metalle und besonders bevorzugt des Zinns. Bevorzugt sind Sulfonsäuresalze des Wismuts und Organozinnsulfonsäuresalze. Bei den Sulfonsäuresalzen bzw. Organometallsulfonsäuresalzen, nachstehend zusammenfassend auch kurz als "Sulfonsäuresalze" bezeichnet, handelt es sich um von einer oder mehreren ein- oder mehrbasischen, bevorzugt wasserlöslichen Sulfonsäuren abgeleitete Salze. Beispiele für Sulfonsäuren, von denen die in den erfindungsgemäßen KTL-Überzugsmittern enthaltenen Sulfonsäuresalze abgeleitet sein können, sind Amidosulfonsäure und/oder organische Sulfonsäuren wie N-Alkylamidosulfonsäuren, z.B. N-C₁-C₄-Alkylamidosulfonsäuren; Alkansulfonsäuren, die im Alkylrest substituiert sein können, wie Methansulfonsäure, Ethansulfonsäure, Propansulfonsäure, Trifluormethansulfonsäure, Hydroxyethansulfonsäure, Hydroxypropansulfonsäure; Arylsulfonsäuren, die im Arylrest substituiert sein können, wie Benzolsulfonsäure, Benzoldisulfonsäuren, p-Toluolsulfonsäure, 1- oder 2-Naphthalinsulfonsäure, Dodecylbenzolsulfonsäure. Bevorzugt sind die Salze einbasischer Sulfonsäuren. Besonders bevorzugt sind die Salze einbasischer Alkansulfonsäuren, insbesondere Salze der Methansulfonsäure.

50

55

5

5

Der Mengenanteil der Sulfonsäuresalze im erfindungsgemäßen KTL-Überzugsmittel
10 beträgt 0,2 bis 2 Gew. %, bevorzugt 0,5 bis 1,5 Gew.- %, berechnet als Metall und
bezogen auf den Harzfestkörper des KTL-Überzugsmittels. Die Sulfonsäuresalze bzw.
Organometallsulfonsäuresalze können in den erfindungsgemäßen KTL-
15 Überzugsmitteln in der wäßrigen oder in der dispersen Phase gelöst oder feinverteilt
vorliegen.

15

Die Metallsulfonsäuresalze bzw. Organometallsulfonsäuresalze können hergestellt
werden durch Umsetzung der Sulfonsäuren mit geeigneten Metallverbindungen,
20 10 beispielsweise Metalloxiden, -hydroxiden oder -carbonaten, wie z.B. bevorzugt
Wismutoxid, bzw. mit geeigneten Organometallverbindungen, beispielsweise
Hydrocarbylmetalloxiden, wie z.B. bevorzugt Dialkylzinnoxide, wie z.B.
Dibutylzinnoxid oder Dioctylzinnoxid. Dabei können eine oder mehrere
25 15 Metallverbindungen im Gemisch und/oder eine oder mehrere
Organometallverbindungen im Gemisch mit einer oder mehreren Sulfonsäuren
umgesetzt werden. Die Salzbildung kann beispielsweise in Gegenwart von Wasser
gegebenenfalls im Gemisch mit organischen Lösemitteln durchgeführt werden.

30

Die Salzbildung durch Umsetzung der Metall- bzw. Organometallverbindungen mit
20 20 den Sulfonsäuren kann stöchiometrisch oder mit einem Unterschub oder mit einem
Überschuß an Sulfonsäure erfolgen. Dies sei für Metallsulfonsäuresalze am Beispiel
der bevorzugten Wismutsulfonsäuresalze erläutert, welche beispielsweise durch
Umsetzung von Wismutoxid (Bi_2O_3) mit einer einbasischen Sulfonsäure im
35 25 Molverhältnis 1 : 2 bis beispielsweise 8, bevorzugt 1 : 3 bis 7 gebildet werden
können, wobei ein 1 : 6-Molverhältnis von Wismutoxid zu einbasischer Sulfonsäure
einer stöchiometrischen Umsetzung entspricht. Für Organometallsulfonsäuresalze gilt
entsprechendes, dies sei am Beispiel der bevorzugten Dialkylzinn sulfonsäuresalze
40 30 erläutert, welche beispielsweise durch Umsetzung von Dibutylzinnoxid (Bu_2SnO) mit
einer einbasischen Sulfonsäure im Molverhältnis 1 : 0,5 bis beispielsweise 3,
bevorzugt 1 : 1 bis 2,5 gebildet werden können, wobei ein 1 : 2-Molverhältnis von
Dibutylzinnoxid zu einbasischer Sulfonsäure einer stöchiometrischen Umsetzung
45 35 entspricht. Nach der Umsetzung kann überschüssige Sulfonsäure vom gebildeten
50 40 45 50 55 60 65 70 75 80 85 90 95 100 105 110 115 120 125 130 135 140 145 150 155 160 165 170 175 180 185 190 195 200 205 210 215 220 225 230 235 240 245 250 255 260 265 270 275 280 285 290 295 300 305 310 315 320 325 330 335 340 345 350 355 360 365 370 375 380 385 390 395 400 405 410 415 420 425 430 435 440 445 450 455 460 465 470 475 480 485 490 495 500 505 510 515 520 525 530 535 540 545 550 555 560 565 570 575 580 585 590 595 600 605 610 615 620 625 630 635 640 645 650 655 660 665 670 675 680 685 690 695 700 705 710 715 720 725 730 735 740 745 750 755 760 765 770 775 780 785 790 795 800 805 810 815 820 825 830 835 840 845 850 855 860 865 870 875 880 885 890 895 900 905 910 915 920 925 930 935 940 945 950 955 960 965 970 975 980 985 990 995 1000 1005 1010 1015 1020 1025 1030 1035 1040 1045 1050 1055 1060 1065 1070 1075 1080 1085 1090 1095 1100 1105 1110 1115 1120 1125 1130 1135 1140 1145 1150 1155 1160 1165 1170 1175 1180 1185 1190 1195 1200 1205 1210 1215 1220 1225 1230 1235 1240 1245 1250 1255 1260 1265 1270 1275 1280 1285 1290 1295 1300 1305 1310 1315 1320 1325 1330 1335 1340 1345 1350 1355 1360 1365 1370 1375 1380 1385 1390 1395 1400 1405 1410 1415 1420 1425 1430 1435 1440 1445 1450 1455 1460 1465 1470 1475 1480 1485 1490 1495 1500 1505 1510 1515 1520 1525 1530 1535 1540 1545 1550 1555 1560 1565 1570 1575 1580 1585 1590 1595 1600 1605 1610 1615 1620 1625 1630 1635 1640 1645 1650 1655 1660 1665 1670 1675 1680 1685 1690 1695 1700 1705 1710 1715 1720 1725 1730 1735 1740 1745 1750 1755 1760 1765 1770 1775 1780 1785 1790 1795 1800 1805 1810 1815 1820 1825 1830 1835 1840 1845 1850 1855 1860 1865 1870 1875 1880 1885 1890 1895 1900 1905 1910 1915 1920 1925 1930 1935 1940 1945 1950 1955 1960 1965 1970 1975 1980 1985 1990 1995 2000 2005 2010 2015 2020 2025 2030 2035 2040 2045 2050 2055 2060 2065 2070 2075 2080 2085 2090 2095 2100 2105 2110 2115 2120 2125 2130 2135 2140 2145 2150 2155 2160 2165 2170 2175 2180 2185 2190 2195 2200 2205 2210 2215 2220 2225 2230 2235 2240 2245 2250 2255 2260 2265 2270 2275 2280 2285 2290 2295 2300 2305 2310 2315 2320 2325 2330 2335 2340 2345 2350 2355 2360 2365 2370 2375 2380 2385 2390 2395 2400 2405 2410 2415 2420 2425 2430 2435 2440 2445 2450 2455 2460 2465 2470 2475 2480 2485 2490 2495 2500 2505 2510 2515 2520 2525 2530 2535 2540 2545 2550 2555 2560 2565 2570 2575 2580 2585 2590 2595 2600 2605 2610 2615 2620 2625 2630 2635 2640 2645 2650 2655 2660 2665 2670 2675 2680 2685 2690 2695 2700 2705 2710 2715 2720 2725 2730 2735 2740 2745 2750 2755 2760 2765 2770 2775 2780 2785 2790 2795 2800 2805 2810 2815 2820 2825 2830 2835 2840 2845 2850 2855 2860 2865 2870 2875 2880 2885 2890 2895 2900 2905 2910 2915 2920 2925 2930 2935 2940 2945 2950 2955 2960 2965 2970 2975 2980 2985 2990 2995 3000 3005 3010 3015 3020 3025 3030 3035 3040 3045 3050 3055 3060 3065 3070 3075 3080 3085 3090 3095 3100 3105 3110 3115 3120 3125 3130 3135 3140 3145 3150 3155 3160 3165 3170 3175 3180 3185 3190 3195 3200 3205 3210 3215 3220 3225 3230 3235 3240 3245 3250 3255 3260 3265 3270 3275 3280 3285 3290 3295 3300 3305 3310 3315 3320 3325 3330 3335 3340 3345 3350 3355 3360 3365 3370 3375 3380 3385 3390 3395 3400 3405 3410 3415 3420 3425 3430 3435 3440 3445 3450 3455 3460 3465 3470 3475 3480 3485 3490 3495 3500 3505 3510 3515 3520 3525 3530 3535 3540 3545 3550 3555 3560 3565 3570 3575 3580 3585 3590 3595 3600 3605 3610 3615 3620 3625 3630 3635 3640 3645 3650 3655 3660 3665 3670 3675 3680 3685 3690 3695 3700 3705 3710 3715 3720 3725 3730 3735 3740 3745 3750 3755 3760 3765 3770 3775 3780 3785 3790 3795 3800 3805 3810 3815 3820 3825 3830 3835 3840 3845 3850 3855 3860 3865 3870 3875 3880 3885 3890 3895 3900 3905 3910 3915 3920 3925 3930 3935 3940 3945 3950 3955 3960 3965 3970 3975 3980 3985 3990 3995 4000 4005 4010 4015 4020 4025 4030 4035 4040 4045 4050 4055 4060 4065 4070 4075 4080 4085 4090 4095 4100 4105 4110 4115 4120 4125 4130 4135 4140 4145 4150 4155 4160 4165 4170 4175 4180 4185 4190 4195 4200 4205 4210 4215 4220 4225 4230 4235 4240 4245 4250 4255 4260 4265 4270 4275 4280 4285 4290 4295 4300 4305 4310 4315 4320 4325 4330 4335 4340 4345 4350 4355 4360 4365 4370 4375 4380 4385 4390 4395 4400 4405 4410 4415 4420 4425 4430 4435 4440 4445 4450 4455 4460 4465 4470 4475 4480 4485 4490 4495 4500 4505 4510 4515 4520 4525 4530 4535 4540 4545 4550 4555 4560 4565 4570 4575 4580 4585 4590 4595 4600 4605 4610 4615 4620 4625 4630 4635 4640 4645 4650 4655 4660 4665 4670 4675 4680 4685 4690 4695 4700 4705 4710 4715 4720 4725 4730 4735 4740 4745 4750 4755 4760 4765 4770 4775 4780 4785 4790 4795 4800 4805 4810 4815 4820 4825 4830 4835 4840 4845 4850 4855 4860 4865 4870 4875 4880 4885 4890 4895 4900 4905 4910 4915 4920 4925 4930 4935 4940 4945 4950 4955 4960 4965 4970 4975 4980 4985 4990 4995 5000 5005 5010 5015 5020 5025 5030 5035 5040 5045 5050 5055 5060 5065 5070 5075 5080 5085 5090 5095 5100 5105 5110 5115 5120 5125 5130 5135 5140 5145 5150 5155 5160 5165 5170 5175 5180 5185 5190 5195 5200 5205 5210 5215 5220 5225 5230 5235 5240 5245 5250 5255 5260 5265 5270 5275 5280 5285 5290 5295 5300 5305 5310 5315 5320 5325 5330 5335 5340 5345 5350 5355 5360 5365 5370 5375 5380 5385 5390 5395 5400 5405 5410 5415 5420 5425 5430 5435 5440 5445 5450 5455 5460 5465 5470 5475 5480 5485 5490 5495 5500 5505 5510 5515 5520 5525 5530 5535 5540 5545 5550 5555 5560 5565 5570 5575 5580 5585 5590 5595 5600 5605 5610 5615 5620 5625 5630 5635 5640 5645 5650 5655 5660 5665 5670 5675 5680 5685 5690 5695 5700 5705 5710 5715 5720 5725 5730 5735 5740 5745 5750 5755 5760 5765 5770 5775 5780 5785 5790 5795 5800 5805 5810 5815 5820 5825 5830 5835 5840 5845 5850 5855 5860 5865 5870 5875 5880 5885 5890 5895 5900 5905 5910 5915 5920 5925 5930 5935 5940 5945 5950 5955 5960 5965 5970 5975 5980 5985 5990 5995 6000 6005 6010 6015 6020 6025 6030 6035 6040 6045 6050 6055 6060 6065 6070 6075 6080 6085 6090 6095 6100 6105 6110 6115 6120 6125 6130 6135 6140 6145 6150 6155 6160 6165 6170 6175 6180 6185 6190 6195 6200 6205 6210 6215 6220 6225 6230 6235 6240 6245 6250 6255 6260 6265 6270 6275 6280 6285 6290 6295 6300 6305 6310 6315 6320 6325 6330 6335 6340 6345 6350 6355 6360 6365 6370 6375 6380 6385 6390 6395 6400 6405 6410 6415 6420 6425 6430 6435 6440 6445 6450 6455 6460 6465 6470 6475 6480 6485 6490 6495 6500 6505 6510 6515 6520 6525 6530 6535 6540 6545 6550 6555 6560 6565 6570 6575 6580 6585 6590 6595 6600 6605 6610 6615 6620 6625 6630 6635 6640 6645 6650 6655 6660 6665 6670 6675 6680 6685 6690 6695 6700 6705 6710 6715 6720 6725 6730 6735 6740 6745 6750 6755 6760 6765 6770 6775 6780 6785 6790 6795 6800 6805 6810 6815 6820 6825 6830 6835 6840 6845 6850 6855 6860 6865 6870 6875 6880 6885 6890 6895 6900 6905 6910 6915 6920 6925 6930 6935 6940 6945 6950 6955 6960 6965 6970 6975 6980 6985 6990 6995 7000 7005 7010 7015 7020 7025 7030 7035 7040 7045 7050 7055 7060 7065 7070 7075 7080 7085 7090 7095 7100 7105 7110 7115 7120 7125 7130 7135 7140 7145 7150 7155 7160 7165 7170 7175 7180 7185 7190 7195 7200 7205 7210 7215 7220 7225 7230 7235 7240 7245 7250 7255 7260 7265 7270 7275 7280 7285 7290 7295 7300 7305 7310 7315 7320 7325 7330 7335 7340 7345 7350 7355 7360 7365 7370 7375 7380 7385 7390 7395 7400 7405 7410 7415 7420 7425 7430 7435 7440 7445 7450 7455 7460 7465 7470 7475 7480 7485 7490 7495 7500 7505 7510 7515 7520 7525 7530 7535 7540 7545 7550 7555 7560 7565 7570 7575 7580 7585 7590 7595 7600 7605 7610 7615 7620 7625 7630 7635 7640 7645 7650 7655 7660 7665 7670 7675 7680 7685 7690 7695 7700 7705 7710 7715 7720 7725 7730 7735 7740 7745 7750 7755 7760 7765 7770 7775 7780 7785 7790 7795 7800 7805 7810 7815 7820 7825 7830 7835 7840 7845 7850 7855 7860 7865 7870 7875 7880 7885 7890 7895 7900 7905 7910 7915 7920 7925 7930 7935 7940 7945 7950 7955 7960 7965 7970 7975 7980 7985 7990 7995 8000 8005 8010 8015 8020 8025 8030 8035 8040 8045 8050 8055 8060 8065 8070 8075 8080 8085 8090 8095 8100 8105 8110 8115 8120 8125 8130 8135 8140 8145 8150 8155 8160 8165 8170 8175 8180 8185 8190 8195 8200 8205 8210 8215 8220 8225 8230 8235 8240 8245 8250 8255 8260 8265 8270 8275 8280 8285 8290 8295 8300 8305 8310 8315 8320 8325 8330 8335 8340 8345 8350 8355 8360 8365 8370 8375 8380 8385 8390 8395 8400 8405 8410 8415 8420 8425 8430 8435 8440 8445 8450 8455 8460 8465 8470 8475 8480 8485 8490 8495 8500 8505 8510 8515 8520 8525 8530 8535 8540 8545 8550 8555 8560 8565 8570 8575 8580 8585 8590 8595 8600 8605 8610 8615 8620 8625 8630 8635 8640 8645 8650 8655 8660 8665 8670 8675 8680 8685 8690 8695 8700 8705 8710 8715 8720 8725 8730 8735 8740 8745 8750 8755 8760 8765 8770 8775 8780 8785 8790 8795 8800 8805 8810 8815 8820 8825 8830 8835 8840 8845 8850 8855 8860 8865 8870 8875 8880 8885 8890 8895 8900 8905 8910 8915 8920 8925 8930 8935 8940 8945 8950 8955 8960 8965 8970 8975 8980 8985 8990 8995 9000 9005 9010 9015 9020 9025 9030 9035 9040 9045 9050 9055 9060 9065 9070 9075 9080 9085 9090 9095 9100 9105 9110 9115 9120 9125 9130 9135 9140 9145 9150 9155 9160 9165 9170 9175 9180 9185 9190 9195 9200 9205 9210 9215 9220 9225 9230 9235 9240 9245 9250 9255 9260 9265 9270 9275 9280 9285 9290 9295 9300 9305 9310 9315 9320 9325 9330 9335 9340 9345 9350 9355 9360 9365 9370 9375 9380 9385 9390 9395 9400 9405 9410 9415 9420 9425 9430 9435 9440 9445 9450 9455 9460 9465 9470 9475 9480 9485 9490 9495 9500 9505 9510 9515 9520 9525 9530 9535 9540 9545 9550 9555 9560 9565 9570 9575 9580 9585 9590 9595 9600 9605 9610 9615 9620 9625 9630 9635 9640 9645 9650 9655 9660 9665 9670 9675 9680 9685 9690 9695 9700 9705 9710 9715 9720 9725 9730 9735 9740 9745 9750 9755 9760 9765 9770 9775 9780 9785 9790 9795 9800 9805 9810 9815 9820 9825 9830 9835 9840 9845 9850 9855 9860 9865 9870 9875 9880 9885 9890 9895 9900 9905 9910 9915 9920 9925 9930 9935 9940 9945 9950 9955 9960 9965 9970 9975 9980 9985 9990 9995 9999

5

6

Sulfonsäuresalz abgetrennt oder mit diesem in das erfundungsgemäße KTL-Überzugsmittel eingebracht werden und dort als alleiniges oder Teil der insgesamt als Neutralisationsmittel enthaltenen Säuren dienen. Die Sulfonsäuresalze können als solche isoliert und bei der Herstellung der erfundungsgemäßen KTL-Überzugsmittel eingesetzt werden oder sie werden ohne Isolierung und Reinigung im Gemisch mit weiteren Bestandteilen des Reaktionsmediums aus der Herstellung der Sulfonsäuresalze eingesetzt, beispielsweise als wäßrige Lösung.

Die Einarbeitung der Sulfonsäuresalze in die KTL-Überzugsmittel kann auf verschiedene Weise erfolgen. Beispielsweise können die Sulfonsäuresalze einer gegebenenfalls schon neutralisierten KTL-Bindemittellösung vor Zugabe wesentlicher Mengen von Wasser als Verdünnungsmittel zugegeben und anschließend unter Rühren homogenisiert werden. Bei Verwendung der entsprechenden Sulfonsäuren als Neutralisationsmittel für die Bindemittel kann alternativ auch beispielsweise mit Metalloxid, -hydroxid oder Organometalloxid gearbeitet werden, wobei die entsprechenden Sulfonsäuresalze *in situ* gebildet werden; dabei wird vorteilhaft eine gegenüber der zur Neutralisation der KTL-Bindemittel benötigten Sulfonsäuremenge entsprechend angepaßte, erhöhte Sulfonsäuremenge verwendet, in der Regel entsprechend einem Neutralisationsgrad von über 100 %. Bevorzugt ist es, die Sulfonsäuresalze zur fertigen wäßrigen KTL-Bindemitteldispersion oder zum an sich fertigen KTL-Überzugsmittel zuzugeben, beispielsweise als Sulfonsäuresalzlösung, z.B. als wäßrige Sulfonsäuresalzlösung. Die Zugabe als Sulfonsäuresalzlösung kann auch in einem früheren Stadium der Herstellung der erfundungsgemäßen KTL-Überzugsmittel erfolgen.

Die erfundungsgemäßen KTL-Überzugsmittel können unabhängig davon, ob es sich um pigmentierte oder um transparente KTL-Überzugsmittel handelt, beispielsweise von Grund auf nach dem sogenannten Einkomponentenverfahren hergestellt werden. Im Fall pigmentierter KTL-Überzugsmittel werden dabei einkomponentige Konzentrate hergestellt durch Verteilen, beispielsweise Dispergieren und gegebenenfalls Anreiben von Pigmenten und Füllstoffen in der organischen Lösung eines KTL-Bindemittels, beispielsweise eines für KTL-Überzugsmittel geeigneten

5

7

Pastenharzes, Zusatz weiteren organisch gelösten KTL-Bindemittels, Neutralisation mit Säure und im allgemeinen Verdünnen mit Wasser. Die Konzentrate können wasserarm oder wasserfrei und im Regelfall neutralisiert sein. Sie werden bei der Neuerstellung eines KTL-Bades mit Wasser oder im Falle der Festkörperkompensation mit durch KTL-Abscheidung an Festkörper verarmtem KTL-Badinhalt vermischt. Der erfindungswesentliche Zusatz an Sulfonsäuresalz kann nach allen vorstehend beschriebenen Zugabemethoden erfolgen.

Die erfindungsgemäßen KTL-Überzugsmittel können ebenfalls unabhängig davon, ob es sich um pigmentierte oder um transparente KTL-Überzugsmittel handelt, beispielsweise auch im sogenannten Zweikomponentenverfahren hergestellt werden. Der erfindungswesentliche Zusatz an Sulfonsäuresalz kann dabei wie nachstehend erläutert erfolgen.

25

Bei den zweikomponentigen KTL-Materialien, die zur Herstellung der erfindungsgemäßen KTL-Überzugsmittel verwendet werden können, handelt es sich um a) eine Bindemittelkomponente in Form einer lösemittelfreien oder lösemittelarmen, wäßrigen, KTL-Bindemittel und gegebenenfalls Vernetzer enthaltenden Dispersion (KTL-Dispersion) und b) eine separate Pigment- und/oder Katalysatorpaste. Im Falle deckend pigmentierter KTL-Überzugsmittel wird eine deckende Pigmente enthaltende Pigmentpaste b) verwendet. Im Falle transparenter KTL-Überzugsmittel kann eine transparente Pigmente enthaltende Pigmentpaste b) verwendet werden. Dabei kann die Komponente a) und/oder die Komponente b) Sulfonsäuresalz enthalten.

40

25

Bevorzugt handelt es sich bei den zweikomponentigen KTL-Materialien um a) eine Bindemittelkomponente in Form einer lösemittelfreien oder lösemittelarmen, wäßrigen, KTL-Bindemittel und gegebenenfalls Vernetzer enthaltenden Dispersion (KTL-Dispersion) und b1) eine separate Pigmentpaste und/oder b2) eine separate Sulfonsäuresalz enthaltende Katalysatorpaste oder b3) eine separate Sulfonsäuresalz enthaltende Katalysatorpräparation. Im Falle deckend pigmentierter KTL-Überzugsmittel wird eine deckende Pigmente enthaltende Pigmentpaste b1)

55

5

8

verwendet. Im Falle transparenter KTL-Überzugsmittel kann eine transparente
10 Pigmente enthaltende Pigmentpaste b1) verwendet werden. Wird eine Pigmentpaste
b1) verwendet, kann diese den Sulfonsäuresalzkatalysator enthalten, eine
Katalysatorpaste b2) oder Katalysatorpräparation b3) ist dann nicht notwendig. Enthält
15 die Pigmentpaste b1) keinen Sulfonsäuresalzkatalysator oder erfolgt die Herstellung
der KTL-Überzugsmittel ohne Verwendung einer Pigmentpaste b1), wird eine
Katalysatorpaste b2) oder bevorzugt eine Katalysatorpräparation b3) verwendet.

Das Verdünnen der Komponenten a) und b) bzw. a) und b1) und/oder b2) oder b3)
20 mit Wasser oder mit durch KTL-Abscheidung an Festkörper verarmtem KTL-
Badinhalt erfolgt bevorzugt separat, beispielsweise durch separate aber parallele
Zudosierung zum Wasser (Ersterstellung eines KTL-Bades) oder an Festkörper
verarmten KTL-Bad (Festkörperkompensation).
25

15 Die Pigmentpasten b1) können die Sulfonsäuresalze enthalten oder frei davon sein.
Pigmentpasten b1) können hergestellt werden durch Dispergieren der Pigmente und
30 Füllstoffe und gegebenenfalls der Sulfonsäuresalze in KTL-Bindemitteln, bevorzugt in
KTL-Pastenharzen. Solche Harze sind dem Fachmann geläufig. Beispiele für in KTL-
Bädern verwendbare Pastenharze sind in der EP-A-0 183 025 und in der EP-A-0 469
45 497 beschrieben.
35

Katalysatorpasten b2) können beispielsweise hergestellt werden durch Vormischen,
beispielsweise Vordispersieren geeigneter Metall- oder Organometallverbindungen mit
40 Sulfonsäure in Gegenwart von organischem Lösemittel und/oder Wasser, und
25 anschließendes Dispergieren und gegebenenfalls Vermahlen der erhaltenen Mischung
mit KTL-Bindemittel, bevorzugt mit KTL-Pastenharz und Wasser.

45 Bei der Katalysatorpräparation b3) kann es sich um eine feinteilige Suspension,
beispielsweise eine kolloidale oder echte Lösung handeln, im einfachsten Fall handelt
30 es sich um eine wäßrige Lösung des Metallsulfonsäuresalzes oder
Organometallsulfonsäuresalzes.
50

5

9

Aus den erfindungsgemäßen KTL-Überzugsmittern können KTL-Überzugsschichten in
üblicher Weise auf elektrisch leitfähigen, beispielsweise elektrisch leitfähigen oder
leitfähig gemachten, beispielsweise durch Metallisierung elektrisch leitfähig
gemachten Kunststoffsubstraten oder insbesondere metallischen Substraten kathodisch
abgeschieden werden. Die Erfindung betrifft daher auch das Verfahren zur
kathodischen Abscheidung der erfindungsgemäßen KTL-Überzugsmitte auf derartigen
Substraten.

Als metallische Substrate können Teile aus sämtlichen üblichen Metallen,
beispielsweise die in der Automobilindustrie üblichen Metallteile, insbesondere
Automobilkarossern und deren Teile eingesetzt werden. Beispiele sind Bauteile aus
Aluminium, Magnesium oder deren Legierungen und insbesondere Stahl, z.B.
unverzinkt oder mit Reinzink, Zink-Nickel-Legierung oder Zink-Eisen-Legierung
verzinkt. Die Metallsubstrate können in üblicher Weise phosphatiert und passiviert
sein. Der Korrosionsschutz von aus den erfindungsgemäßen KTL-Überzugsmittern
beispielsweise auf Stahl abgeschiedenen Grundierungen ist auch auf Blankstahl oder
auf lediglich phosphatiertem, nicht passiviertem Stahl hervorragend. Die
verschiedenen Substrate können gemeinschaftlich an einem Werkstück vorhanden sein
(Gemischtbauweise). Ebenso können bereits teilweise oder vollständig vorbeschichtete
Metallteile oder Kunststoffteile an dem Werkstück vorhanden sein, die das
erfindungsgemäße Verfahren beispielsweise unverändert durchlaufen, d.h. auf deren
Oberfläche während des erfindungsgemäßen Verfahrens insbesondere keine KTL-
Überzugsschicht abgeschieden wird.

Nach der Beschichtung mit dem erfindungsgemäßen KTL-Überzugsmittel wird der
Überzug durch Einbrennen beispielsweise in direkt und/oder indirekt befeuerten
Einbrennöfen vernetzt z.B. bei Objekttemperaturen von 130 bis 200°C. Handelt es
sich beispielsweise um eine KTL-Grundierung, können weitere Folgeschichten
aufgebracht werden.

Die erfindungsgemäßen KTL-Bäder sind bleifrei und zeigen auch bei Scherbelastung
keine oder nur äußerst geringe Sedimentationserscheinungen.

55

5

10

Beispiel 1 (Herstellung von Wismuthydroxycarbonsäuresalzen):

10

Deionisiertes Wasser und Hydroxycarbonsäure werden vorgelegt und auf 70°C erwärmt. Unter Röhren wird handelsübliches Wismutoxid (Bi_2O_3) portionsweise zugegeben. Nach weiteren 6 Stunden Röhren bei 70°C wird der Ansatz auf ca. 20°C gekühlt und 12 Stunden ohne Röhren belassen. Schließlich wird der Niederschlag abfiltriert, mit wenig Wasser und Ethanol gewaschen und bei einer Temperatur von 40 bis 60°C getrocknet.

20

10

Folgende Salze werden unter Verwendung der angegebenen Mengenanteile hergestellt:

25

Wismutlactat:

466 Teile (1 Mol) Wismutoxid + 901 Teile (7 Mol) Milchsäure 70 % in Wasser

15

Wismutdimethylolpropionat:

30

466 Teile (1 Mol) Wismutoxid + 938 Teile (7 Mol) Dimethyloolpropionsäure + 2154 Teile Wasser

35

Beispiel 2 (Herstellung von Wismutmethansulfonat):

40

Eine Mischung aus 296 g deionisierten Wassers und 576 g (6 mol) Methansulfonsäure wird vorgelegt und auf 80°C erwärmt. Unter Röhren werden 466 g (1 mol) handelsübliches Wismutoxid (Bi_2O_3) portionsweise zugegeben. Nach 3 Stunden entsteht eine getrübte Flüssigkeit, die bei Verdünnen mit 5400 g deionisiertem Wasser eine opaleszierende Lösung ergibt. Nach Eindampfen der Lösung verbleibt Wismutmethansulfonat.

45

Beispiel 3 (Herstellung von KTL-Dispersionen)

50

a) 832 Teile des Monocarbonats eines Epoxidharzes auf der Basis von Bisphenol A (Handelsprodukt Epikote 828) werden mit 830 Teilen eines handelsüblichen

55

5

11

10 Polycaprolactonpolyols (Handelsprodukt CAPA 205) und 712 Teilen
Diglycoldimethylether gemischt und bei 70 bis 140°C mit ungefähr 0,3 % BF₃-
Etherat zur Reaktion gebracht bis eine Epoxidzahl von 0 erreicht wird. Zu
diesem Produkt werden bei 40 bis 80°C in Gegenwart von 0,3 % Zn-
5 Acetylacetonat als Katalysator 307 Teile eines Umsetzungsproduktes aus 174
Teilen Toluylendiisocyanat und 137 Teilen 2-Ethylhexanol unter Zugabe von 0,3
15 % Benzyltrimethylammoniumhydroxid gegeben. Es wird bis zu einem NCO-
Wert von ca. 0 umgesetzt und dann mit Diglycoldimethylether auf einen
Festkörpergehalt von 70 Gew.-% eingestellt.

20 10 b) Zu 1759 Teilen eines Biscarbonats eines Epoxidharzes auf der Basis von
Bisphenol A (Handelsprodukt Epikote 1001) werden bei 60 bis 80°C 618 Teile
25 eines Umsetzungsproduktes aus 348 Teilen Toluylendiisocyanat und 274 Teilen
2-Ethylhexanol langsam zugegeben unter Zugabe von 0,3 %
15 Benzyltrimethylammoniumhydroxid. Die Reaktion wird bis zu einem NCO-Wert
von ca. 0 fortgesetzt.

30 c) Zu 860 Teilen Bishexamethylentriamin gelöst in 2315 Teilen Methoxypropanol
werden bei einer Temperatur von 20 bis 40°C 622 Teile des
20 Umsetzungsproduktes aus 137 Teilen 2-Ethylhexanol mit 174 Teilen
35 Toluylendiisocyanat unter Benzyltrimethylammoniumhydroxid-Katalyse (0,3 %)
zugegeben und bis zu einem NCO-Gehalt von ungefähr 0 umgesetzt. Dann
werden 4737 Teile des Umsetzungsproduktes b) und 3246 Teile des
40 Reaktionsproduktes a) (jeweils 70 % in Diglycoldimethylether) zugegeben und
25 bei 60 bis 90°C zur Reaktion gebracht. Bei einer Aminzahl von ca. 32 mg
KOH/g wird die Reaktion beendet. Das entstehende Produkt wird im Vakuum
auf einen Festkörper von ca. 85 % abdestilliert.

45 d1) Es wird mit 30 mmol Ameisensäure/100 g Harz neutralisiert. Danach wird auf
30 70°C erhitzt und innerhalb von zwei Stunden Wismutlactat (aus Beispiel 1) unter
Röhren portionsweise in einer solchen Menge zugegeben, daß 1,5 Gew.-%
50 Wismut, bezogen auf Feststoffgehalt im Ansatz vorhanden sind. Anschließend

5

12

10

wird noch 6 Stunden bei 60 bis 70°C gerührt. Nach Abkühlen wird mit deionisiertem Wasser in eine Dispersion mit einem Festkörper von 40 Gew.-% überführt.

15

5 d2) Es wird wie unter d1) beschrieben gearbeitet mit dem Unterschied, daß anstelle von Wismutlactat Wismutmethansulfonat (aus Beispiel 2) verwendet wird.

Beispiel 4 (Herstellung einer Pigmentpaste)

20

10 Zu 223 Teilen des Pastenharzes nach EP-A-0 469 497 A1 Beispiel 1 (55 %) werden unter einem schnellaufenden Rührwerk 15 Teile Essigsäure (50 %), 30 Teile eines handelsüblichen Netzmittels (50 %) und 374 Teile deionisiertes Wasser gegeben.

25

15 Dazu werden 5 Teile Ruß, 5 Teile pyrogene Kiesel säure und 560 Teile Titandioxid gegeben. Mit deionisiertem Wasser wird auf ca. 50 % Festkörper eingestellt und auf einer Perl mühle ver mahlen. Es entsteht eine stabile Pigmentpaste.

30

Beispiel 5 (Herstellung eines wismuthaltigen KTL-Bades, Vergleich)

35

20 Zu 815,5 Teilen der Dispersion aus Beispiel 3 d1) werden 4,5 Teile Ameisensäure (50 %) und 1760 Teile deionisiertes Wasser gegeben. Unter gutem Rühren werden 420 Teile Pigmentpaste nach Beispiel 4 zugesetzt. Das erhaltene KTL-Bad wird durch ein zuvor gewogenes Sieb mit 30 µm Maschenweite gegossen. Nach Trocknen des Siebs wird durch Zurückwiegen der Siebrückstand des KTL-Bades bestimmt. Er beträgt unter 10 mg/l KTL-Bad. Das KTL-Bad wird einer Scherbelastung unterworfen, indem es abgedeckt 48 h unter Verwendung eines Magnetrührers (teflonbeschichtetes Magnetrührstäbchen) gerührt wird. Anschließend wird der Siebrückstand des KTL-Bades erneut bestimmt: 83 mg/l KTL-Bad.

40

25 Zu 815,5 Teilen der Dispersion aus Beispiel 3 d2) werden 4,5 Teile Ameisensäure unterworfen, indem es abgedeckt 48 h unter Verwendung eines Magnetrührers (teflonbeschichtetes Magnetrührstäbchen) gerührt wird. Anschließend wird der Siebrückstand des KTL-Bades erneut bestimmt: 83 mg/l KTL-Bad.

30 Beispiel 6 (Herstellung eines wismuthaltigen KTL-Bades, erfundungsgemäß)

50

Zu 815,5 Teilen der Dispersion aus Beispiel 3 d2) werden 4,5 Teile Ameisensäure

5

13

10

(50 %) und 1760 Teile deionisiertes Wasser gegeben. Unter gutem Rühren werden 420 Teile Pigmentpaste nach Beispiel 4 zugesetzt. Der Siebrückstand vor und nach Scherbelastung wird analog wie in Beispiel 5 bestimmt. Er beträgt sowohl vor als auch nach der Scherbelastung unter 10 mg/l KTL-Bad.

5

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Claims

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

10

Patentansprüche:

5

1. Wässrige, bleifreie kathodisch abscheidbare (KTL)-Überzugsmittel, die Bindemittel, sowie gegebenenfalls Vernetzer, Pigmente und/oder lackübliche Additive enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein oder mehrere Sulfonsäuresalze der Metalle Vanadin, Mangan, Eisen, Zink, Zirkon, Silber, Zinn, Lanthan, Cer und/oder Wismut und/oder von Organometallverbindungen in einer Gesamtmenge von 0,2 bis 2 Gew.-%, berechnet als Metall und bezogen auf den Harzfestkörper, enthalten.
2. KTL-Überzugsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein oder mehrere Sulfonsäuresalze von Organometallverbindungen der Metalle Vanadin, Mangan, Eisen, Zink, Zirkon, Silber, Zinn, Lanthan, Cer und/oder Wismut enthalten.
3. KTL-Überzugsmittel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein oder mehrere Sulfonsäuresalze von Organometallverbindungen des Zinns enthalten.
4. Verfahren zur Herstellung der KTL-Überzugsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Sulfonsäuresalze gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 in ein KTL-Überzugsmittel oder in eine wässrige Dispersion des KTL-Bindemittels einarbeitet und letztere in üblicher Weise zu einem KTL-Überzugsmittel verarbeitet.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Sulfonsäuresalze in Form einer Pigmente und/oder Füllstoffe, sowie KTL-Bindemittel und/oder Pastenharz enthaltenden Pigmentpaste, in Form einer KTL-Bindemittel oder Pastenharz enthaltenden Katalysatorpaste oder in Form einer aus einer Suspension oder Lösung bestehenden Katalysatorpräparation einarbeitet.

30

20

35

25

40

30

45

30

50

55

5

15

10

6. Verfahren zur kathodischen Tauchlackierung durch Schalten eines in ein
Tauchbad eingebrachtes Substrat mit elektrisch leitender Oberfläche als Kathode,
dadurch gekennzeichnet, daß man als Tauchbad ein KTL-Überzugsmittel nach
einem der Ansprüche 1 bis 3 einsetzt.

15

7. Verwendung der KTL-Überzugsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3 zur
kathodischen Tauchlackierung.

20

8. Verwendung der KTL-Überzugsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3 zur
Herstellung von Grundierungsschichten durch kathodische Tauchlackierung von
Substraten mit elektrisch leitfähigen Oberflächen.

25

9. Verwendung nach Anspruch 7 oder 8 bei der Lackierung von Kraftfahrzeugen
oder deren Teilen.

30

10. Substrat mit einer Lackierung, erhalten nach dem Verfahren von Anspruch 6.

35

40

45

50

55

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 00/01434

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C09D/44		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C09D C08G		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 95 04093 A (ELF ATOCHEM NORTH AMERICA INC.) 9 February 1995 (1995-02-09) page 18, line 10-12 page 45, line 20 -page 46, line 9 ----- US 4 286 073 A (CHARLES G. COE) 25 August 1981 (1981-08-25) -----	1-10
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the International search report
25 July 2000		01/08/2000
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5018 Patendaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Girard, Y

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP 00/01434

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9504093	A	09-02-1995	US 5718817 A AT 177441 T AU 678598 B AU 7550394 A BR 9405534 A CN 1113082 A, B CN 1229825 A DE 69417005 D DE 69417005 T EP 0665854 A ES 2128580 T GR 3029648 T JP 8502551 T US 5902871 A US 6028128 A US 6042893 A US 5859165 A US 5880178 A US 5910373 A US 6001900 A	17-02-1998 15-03-1999 05-06-1997 28-02-1995 08-09-1999 06-12-1995 29-09-1999 15-04-1999 01-07-1999 09-08-1995 16-05-1999 30-06-1999 19-03-1996 11-05-1999 22-02-2000 28-03-2000 12-01-1999 09-03-1999 08-06-1999 14-12-1999
US 4286073	A	25-08-1981	CA 1171192 A DE 3173113 D EP 0045090 A JP 1298951 C JP 57042714 A JP 60019932 B JP 1407930 C JP 60063220 A JP 62016205 B MX 158961 A	17-07-1984 16-01-1986 03-02-1982 31-01-1986 10-03-1982 18-05-1985 27-10-1987 11-04-1985 11-04-1987 04-04-1989

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In stionales Albenzeichen
PCT/EP 00/01434

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C09D5/44		
Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchiertes Mindestpräzess (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C09D C08G		
Recherchierte aber nicht zum Mindestpräzess gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 95 04093 A (ELF ATOCHEM NORTH AMERICA INC.) 9. Februar 1995 (1995-02-09) Seite 18, Zeile 10-12 Seite 45, Zeile 20 -Seite 46, Zeile 9	1-10
A	US 4 286 073 A (CHARLES G. COE) 25. August 1981 (1981-08-25)	
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen		<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonderer bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie aufgrund eines Vertrags) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist		
*T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindenderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindenderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, weil sie die Erfindung nicht direkt oder mittelbar in anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie im Verbund gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist "S" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Anmeldedatum des internationalen Recherchenberichts	
25. Juli 2000	01/08/2000	
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchebehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3018		Bevollmächtigter Bediensteter Girard, Y

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

In internationales Aktenzeichen
PCT/EP 00/01434

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9504093 A	09-02-1995	US 5718817 A AT 177441 T AU 678598 B AU 7550394 A BR 9405534 A CN 1113082 A,B CN 1229825 A DE 69417005 D DE 69417005 T EP 0665854 A ES 2128580 T GR 3029648 T JP 8502551 T US 5902871 A US 6028128 A US 6042893 A US 5859165 A US 5880178 A US 5910373 A US 6001900 A	17-02-1998 15-03-1999 05-06-1997 28-02-1995 08-09-1999 06-12-1995 29-09-1999 15-04-1999 01-07-1999 09-08-1995 16-05-1999 30-06-1999 19-03-1996 11-05-1999 22-02-2000 28-03-2000 12-01-1999 09-03-1999 08-06-1999 14-12-1999
US 4286073 A	25-08-1981	CA 1171192 A DE 3173113 D EP 0045090 A JP 1298951 C JP 57042714 A JP 60019932 B JP 1407930 C JP 60063220 A JP 62016205 B MX 158961 A	17-07-1984 16-01-1986 03-02-1982 31-01-1986 10-03-1982 18-05-1985 27-10-1987 11-04-1985 11-04-1987 04-04-1989